

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ ЛЮМИНОФОРОВ НА
ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ**

Т. В. Белянинова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.Н. Мишенина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: belyaninova_tv@mail.ru

**INVESTIGATION OF PHASE FORMATION AT SOLINE-GEL SYNTHESIS OF LYUMINOPHORES
BASED ON CALCIUM ALUMINATE**

T.V. Belyaninova

Scientific Supervisor: Ph.D., Associate Professor L.N. Mishenina

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: belyaninova_tv@mail.ru

Abstract. *Using the X-ray phase analysis method, the sol-gel process of forming the crystalline structure of luminophore on the basis of calcium monoaluminate was studied and the dependence of the luminescence intensity on the concentration of ions of the luminescence activator was considered. The highest intensity of luminescence is possessed by a material with a concentration of europium ions(III) 0.05 mol. %.*

Введение. Интерес к люминесцирующим источникам свечения с регулируемыми фотолюминесцентными свойствами и высокой интенсивностью излучения вызван широким спектром использования данных материалов в светотехнической и оптической промышленности. Поэтому одной из задач современного материаловедения является поиск новых люминесцентных систем и разработка способов их получения.

Ведущую роль среди таких материалов на данный момент занимают алюминаты щелочноземельных элементов, активированные ионами редкоземельных элементов. Актуальность алюминатных люминофоров обусловлена благоприятным сочетанием физико-химических и механических параметров материала. Одним из традиционных подходов синтеза алюминатных кристаллофосфоров является твердофазный метод, из-за трудоемкости и энергетической невыгодности которого разрабатывают новые технологии получения люминофоров [1].

Данная работа посвящена исследованию влияния концентрации активатора – ионов европия – на люминесцентные свойства люминофоров, полученных нитрат-цитратным золь-гель методом. Преимущество золь-гель технологии заключается в достаточно низких температурах синтеза, относительной простоте оборудования, возможности контролировать процесс на всех этапах синтеза, а также высокой однородности получаемого вещества.

Экспериментальная часть. Для получения алюминатных кристаллофосфоров использовали нонагидрат нитрата алюминия, тетрагидрат нитрата кальция, моногидрат лимонной кислоты и оксид европия(III), предварительно растворенный в концентрированной азотной кислоте. Мольное соотношение реагентов составило $\text{Ca}^{2+}:\text{Eu}^{3+}:\text{Al}^{3+}:\text{H}_4\text{Cit} = (1-x):x:2:3$, где $x = 0.05\text{--}0.125$. Реагенты

растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды, затем полученные прозрачные растворы сливали и перемешивали в течение 1.5 час. для завершения реакций поликонденсации и высушивали в ротационном испарителе ($t = 60^{\circ}\text{C}$, $p = 40$ мбар). Полученные прекурсоры отжигали в муфельной печи при температуре $1000\text{--}1200^{\circ}\text{C}$. При охлаждении до комнатной температуры получали готовые люминофоры состава $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$.

Результаты и их обсуждение. Качество люминесцентных материалов напрямую зависит от фазового состава, присутствия примесных компонентов и распределения активатора внутри кристаллической решетки люминофоров. Равномерность распределения и кристаллографическое окружения иона-активатора исследовали с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр Rigaku MiniFlex 600, $\text{CuK}\alpha$ – излучение, диапазон углов 2θ – $3\text{--}80^{\circ}$, скорость съёмки $2^{\circ}/\text{мин}$) и микрорентгеноспектрального анализа (приставка для энергодисперсионного микроанализа Quantax-70). Установление фазового состава проводили с использованием базы данных PDF-2. По данным рентгенофазового анализа (табл. 1.) полученные при 1000°C образцы представляют собой многофазную систему, содержащую алюминаты кальция различного состава.

Таблица 1

Данные рентгенофазового анализа синтезированных люминофоров

Люминофор	Фаза	Сингония	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки			
				a, Å	b, Å	c, Å	$\beta,^{\circ}$
$\text{Ca}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Al}_2\text{O}_4$	CaAl_2O_4 (основ.)	моноклинная	$P2_1/n$	8,67	8,07	15,17	90,2
	CaAl_4O_7 (прим.)	моноклинная	$C2/c$	12,81	8,85	5,41	107
$\text{Ca}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$	CaAl_2O_4 (основ.)	моноклинная	$P2_1/n$	8,68	8,09	15,20	90,2
	CaAl_4O_7 (прим.)	моноклинная	$C2/c$	12,83	8,88	5,41	106,9
$\text{Ca}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{Al}_2\text{O}_4$	CaAl_2O_4 (основ.)	моноклинная	$P2_1/n$	8,69	8,11	15,22	90,2
	CaAl_4O_7 (прим.)	моноклинная	$C2/c$	12,86	8,89	5,41	106,9

Основной фазой полученных кристаллофосфоров является моноклинная модификация CaAl_2O_4 (пространственная группа $P2_1/n$), которая обладает наибольшим значением интенсивности люминесценции, по сравнению с другими алюминатными люминофорами. В примесном количестве содержится моноклинный алюминат кальция состава CaAl_4O_7 (пространственная группа $C2/c$), который исчезает при дальнейшем увеличении температуры отжига до 1200°C .

При увеличении концентрации ионов активатора наблюдается смещение полос дифракционной картины в область больших углов, что подтверждает образование твердых растворов замещения и вхождение ионов европия в структуру моноалюмината кальция.

На основании данных рентгеноспектрального микроанализа (рис. 1) установлено, что все элементы, в том числе и ионы европия равномерно распределяются по всей поверхности

люминесцирующих алюминатов, что благоприятно сказывается на функциональных и полиспектральных характеристиках продуктов.

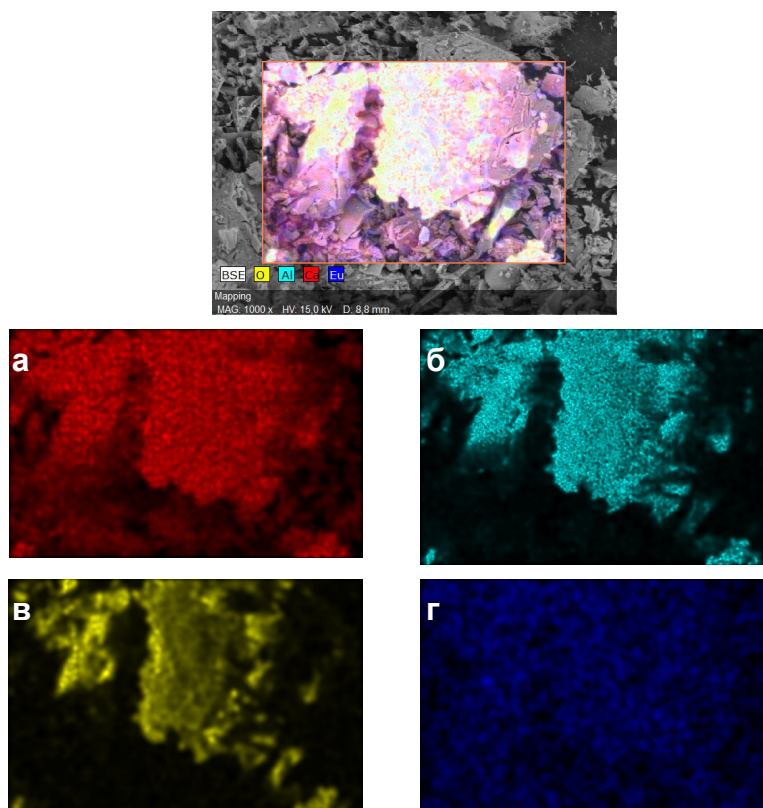


Рис. 1. Карты распределения элементов по поверхности образца: а) Ca, б) Al, в) O, г) Eu

Закключение о люминесцентных свойствах кристаллофосфоров делали на основании спектров излучения синтезированных образцов (спектрофлуориметр Agilent Cary Eclipse, $\lambda_{\text{возб.}} = 254$ нм). Наибольшей интенсивностью свечения полученные люминофоры обладают при длинах волн равных 419 нм, что соответствует излучению Eu^{2+} , и 612 нм, что характерно для ионов Eu^{3+} . Исследования концентрационной зависимости интенсивности свечения показали, что максимальная интенсивность излучения наблюдается у кристаллофосфора с концентрацией ионов активатора 5 мол.% состава $\text{Ca}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Al}_2\text{O}_4$. При дальнейшем повышении концентрации активатора наблюдается концентрационное тушение, связанное с увеличением доли безизлучательных переходов, причём, для полос при длине волны излучения 421 и 612 нм наблюдается идентичная зависимость.

Выводы. На основании проведенной работы были получены люминофоры на основе моноалюмината кальция состава $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, активированные ионами Eu^{2+} и Eu^{3+} . Максимальная интенсивность свечения наблюдается у кристаллофосфора с концентрацией активатора Eu^{3+} 5 мол. % состава $\text{Ca}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Al}_2\text{O}_4$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cucciniello R., Intiso A., Castiglione S. et al. // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. V. 204. P. 167.